

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7650

(43)公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7106-4H	C 0 7 C 381/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

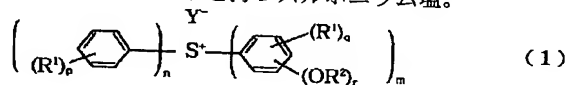
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平8-307363	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成8年(1996)11月1日	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(31)優先権主張番号	特願平7-309849	(72)発明者	大澤 洋一 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(32)優先日	平7(1995)11月2日	(72)発明者	渡辺 聡 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規スルホニウム塩及び化学増幅ポジ型レジスト材料

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、かつ直鎖状、分岐状又は環状の電子吸引基置換アルキル又はアリールスルホネートを持つスルホニウム塩。



(但し、式中R¹はアルキル基等、OR²は酸不安定基、Yは炭素数2～20のアルキル又はアリールスルホネートで、アルキル基の場合はそのβ位以降の炭素原子に結合した水素原子の一個又は二個以上が、アリール基の場合はそのベンゼン環の水素原子の一個又は二個以上がフッ素、ニトロ基等の電子吸引基で置換されている。nは0～2の整数、mは1～3の整数、n+mは3、rは1～5の整数、pは0～5の整数、qは0～4の整数、q+rは1～5の整数である。)

【効果】 式(1)のスルホニウム塩は、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として有効である。

I

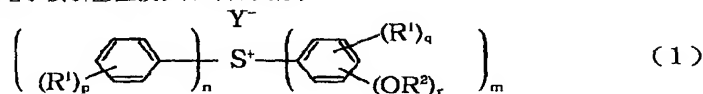
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、かつ直鎖状、分岐状又は環状の電子吸引基置換アルキル又はア *

* リールスルホネートを持つことを特徴とするスルホニウム塩。

【化1】



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジア
ルキルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよ
く、OR²は酸不安定基であり、Yは炭素数2~20の
直鎖状、分岐状又は環状のアルキル又はアリールスルホ
ネートで、アルキル基の場合はそのβ位以降の炭素原子
に結合した水素原子の一個又は二個以上が、アリール基
の場合はそのベンゼン環の水素原子の一個又は二個以上
がフッ素、ニトロ基等の電子吸引基で置換されている。
nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは
3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整
数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数であ
る。)

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で示される
スルホニウム塩を含有してなることを特徴とする化学増
幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 (A)有機溶剤、(B)アルカリ可溶性
樹脂、(C)酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D)請
求項1記載の一般式(1)で示されるスルホニウム塩、
(E)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポ
ジ型レジスト材料。

【請求項4】 (A)有機溶剤、(B)アルカリ可溶性
樹脂、(D)請求項1記載の一般式(1)で示されるス
ルホニウム塩、(E)酸発生剤を含有することを特徴と
する化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 (B)成分のアルカリ可溶性樹脂とし
て、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された
重量平均分子量が3,000~100,000のポリヒ
ドロキシスチレンを用いた請求項3又は4記載のレジス
ト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適
した化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適な新
規スルホニウム塩及びこのスルホニウム塩を含有する化
学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

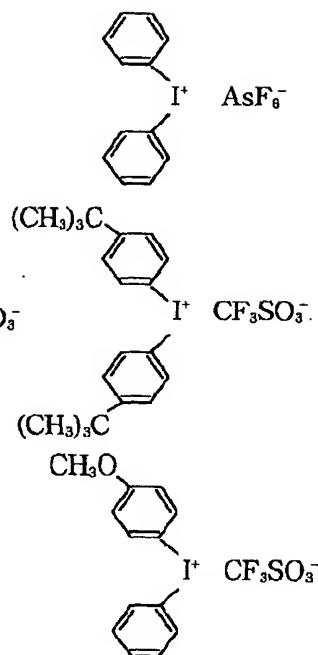
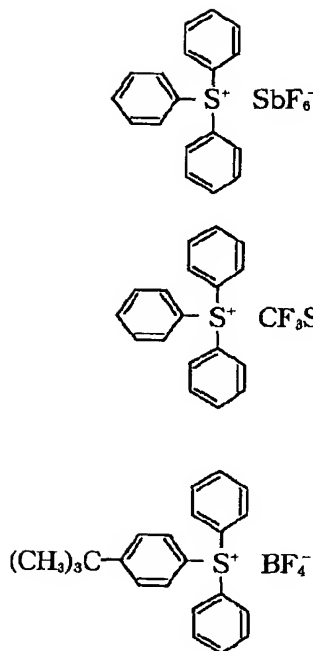
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSI
の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化
が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫
外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソ
グラフィーは、0.3~0.4μmの加工も可能であ
り、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対
して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能とな
る。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrF
エキシマレーザーを利用する技術が注目されており、こ
れが量産技術として用いられるためには、光吸収が低
く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】このような観点から、近年開発された酸を
触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-2
7660号、特開昭63-27829号公報等)は、感
度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴
を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望な
レジスト材料である。

【0004】この場合、化学増幅ポジ型レジスト材料に
おいては、配合する酸発生剤が化学増幅ポジ型レジス
ト材料としての機能に特に大きな影響を及ぼすことが知ら
れている。このような酸発生剤の代表的なものとして
は、下記に示すオニウム塩が挙げられる。

【0005】

【化2】



【0006】上記オニウム塩は、それ自体が油溶性の化合物であるので、レジスト成分として配合するとレジスト材料のアルカリ水溶液に対する溶解度を低下させると共に、現像時の膜減りを抑える効果を有する。

【0007】ところが、ポジ型レジスト材料の場合、酸発生剤が高エネルギー線を吸収することにより生成する分解生成物もやはり油溶性であることから、この分解生成物が露光部のアルカリ水溶液に対する溶解速度を低下させ、露光部と未露光部のアルカリ溶解速度比（溶解コントラストという）を大きくすることができない。

【0008】このため、酸不安定基であるtert-ブトキシカルボニル基をp-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩に導入し、高エネルギー線照射により分解し生成する酸の作用でアルカリ溶解性を持つフェノール誘導体を生成させ溶解コントラストを大きくさせることが行なわれている（特開昭64-26550号、同64-35433号、特開平2-12153号公報）。

【0009】しかしながらこのようなtert-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム塩は熱安定性に欠け、高解像化が満足されておらず、更に発生する酸はハロゲン化金属アニオンやトリフルオロメタンスルホン酸のような強酸であり、発生酸の酸強度が強いため少量の酸で効率良く酸不安定基を分解することができるが、酸発生量が少ないため、露光からPEB（Post Exposure Bake）までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になり、空気中からの塩基性化合物の汚染の影響を受け易い傾向にある。

【0010】これは露光により発生したレジスト膜表面の酸が空気中の塩基性化合物と反応、失活し、PEBま

での放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなるために起こると考えられている。この問題を解決すべく、空気中の塩基性化合物の影響低減化のため、塩基性化合物をレジスト材料中に添加することが知られている（特開平5-232706号、同5-249683号公報等）が、本発明者の検討によると、ここで用いられる塩基性化合物は、揮発によりレジスト膜中に取り込まれなかったり、レジスト材料の各成分との相溶性が悪く、レジスト膜中での分散が不均一であるために効果の再現性に問題があり、しかも解像性を落としてしまうことがわかった。

【0011】また、光分解反応の際に生じるトリフルオロメタンスルホン酸等の強酸はPEB過程で、酸不安定基であるtert-ブトキシカルボニルオキシフェニル基の分解の際、好ましくない副反応を起こし、ヒドロキシフェニル基のo-位がtert-ブチル化した副反応生成物がアルカリ溶解性を低下させることも報告されている（Proc. SPIE, 2195, 74~83, (1994)）。

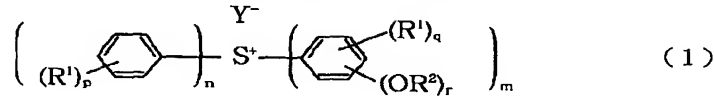
【0012】更に、トリフルオロメタンスルホン酸よりも弱い酸である無置換のアルキルスルホン酸等の弱酸を発生する光酸発生剤を用いた場合では、露光からPEBまでの放置時間が長くても、パターン形状の変動が少ないが、酸不安定基の分解効率が悪くなるため多量の酸が必要となり、感度低下に伴い露光時間が増大し、デバイス製造に適さない。しかも弱酸であるため酸不安定基の分解が不十分な可能性がある等の問題を抱えている。

【0013】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型

レジスト材料の成分として好適な新規スルホニウム塩及びこのスルホニウム塩を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

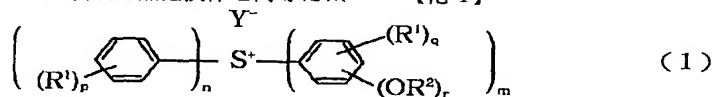
【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法により下記一般式(1)で示される新*



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよく、OR²は酸不安定基であり、Yは炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル又はアリアルスルホネートで、アルキル基の場合はそのβ位以降の炭素原子に結合した水素原子の一個又は二個以上が、アリアル基の場合はそのベンゼン環の水素原子の一個又は二個以上がフッ素、ニトロ基等の電子吸引基で置換されている。nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数である。)

【0016】即ち、本発明の上記式(1)のスルホニウム塩を化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として用いた場合、このスルホニウム塩自体のアルカリ溶解性は低いものの、高エネルギー線照射による分解によって生成する酸、レジスト材料中の水分及びPEB(Post Exposure Bake)の作用で、効率良く酸不安定基が分解し、アルカリ溶解性の高いフェノール部位又はtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基のような三級カルボン酸エステル基を有する場合はカルボン酸部位が生成するため、より大きな溶解コントラストを得ることができる。また、スルホニウム塩のフェニル基の3位に酸素原子を導入し、4位置換体に見られるような酸素原子と硫黄原子との共鳴構造をとれないようにしたもの、即ち3位に酸不安定基を導入したスルホニウム塩においては250nm付近の光吸収を無置換体と同等に※



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよく、OR²は酸不安定基であり、Yは炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル又はアリアルスルホネートで、アルキル基の場合はそのβ位以降の炭素原子に結合した水素原子の一個又は二個以上が、アリアル基の場合はそのベンゼン環の水素原子の一個又は二個以上がフッ素、ニトロ基等の電子吸引基で置換されているこ

*規なスルホニウム塩が得られると共に、この式(1)のスルホニウム塩を化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として用いることにより微細加工技術に適した高解像性を有し、特に遠紫外線リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮し得ることを見出した。

【0015】

【化3】

※抑えることができ、その結果レジスト材料としての透過率を高めることができる。

【0017】更に、高エネルギー線照射により生じる酸は従来のトリフルオロメタンスルホン酸のような強酸ではなく、比較的弱いアルキルスルホン酸でもなく、ほぼ中間の酸強度を有する置換アルキル又はアリアルスルホン酸であるので、強酸を用いた時のような副反応やレジスト膜表面上での塩基性化合物による発生酸の失活の影響を少なくすることができ、アルキルスルホン酸等の弱酸を用いた時のような酸不安定基の分解が不十分であることがなく、更に良好な感度を有している。

【0018】従って、上記式(1)のスルホニウム塩は、化学増幅ポジ型レジスト材料の酸発生剤として優れた性能を発揮することができ、上記式(1)のスルホニウム塩を含有するレジスト材料は、上記式(1)のスルホニウム塩の酸不安定基の効果により、大きな溶解コントラストを有し、高解像度、広範囲の焦点深度を有するレジスト像を得ることができるものである。

【0019】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明は、まず第一に、下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、かつ炭素数2~20の直鎖状、分岐状あるいは環状の置換アルキル又はアリアルスルホネートを有する新規なスルホニウム塩を提供するものであるものである。

【0020】

【化4】

とを特徴とする。nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数である。)

【0021】上記式(1)において、R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、具体的にアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル

基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基がより好ましく用いられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基がより好ましく用いられる。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基等の炭素数1~4のアルキル基を有するアミノ基が用いられるが、中でもジメチルアミノ基が望ましい。

【0022】OR²は酸不安定基である。ここで、酸不安定基としては、例えばtert-ブトキシ基等の三級アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭酸エステル基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基等の三級カルボン酸エステル基、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基等のトリアルキルシリルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、2-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基、メトキシメチルオキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-iso-ブトキシエトキシ基、1-sec-ブトキシエトキシ基、1-tert-ブトキシエトキシ基、1-アミロキシエトキシ基、1-エトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-プロポキシ-1-メチル-エトキシ基、1-n-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-iso-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-sec-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-tert-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-アミロキシ-1-メチル-エトキシ基等のアセタール又はケタール基などが挙げられる。

【0023】また、Yは炭素数2~20の直鎖状、分岐状あるいは環状の置換アルキル又はアリールスルホネートである。この場合、置換アルキルは、アルキル基のβ位以降の炭素原子に結合した水素原子の一個又は二個以上が電子吸引基で置換されたものであり、また、置換アリールは、そのベンゼン環の水素原子の一個又は二個以上が電子吸引基で置換されたものである。ここで、アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アルキル置換フェニル基等が挙げられる。電子吸引基としてはフッ素、ニトロ基、シアノ基等が挙げられ、上記のアルキル基又はアリール基のβ位以降の炭素原子に結合されていることを特徴とする。

【0024】具体的な置換アルキルスルホネートとしては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホネ

ート、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブチルスルホネート、1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプチルスルホネート、1H, 1H-パーフルオロ-1-ドデシルスルホネート、2-ニトロエタンスルホネート、1-ニトロプロパン-2-スルホネート、2-ニトロプロパン-1-スルホネート等が挙げられ、置換アリールスルホネートとしてはペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2-, 3-あるいは4-ニトロベンゼンスルホネート、2, 4-ジニトロベンゼンスルホネート等が好適に用いられる。

【0025】なお、本発明のカウンターアニオン

(Y⁻)にトリフルオロメタンスルホン酸よりも弱酸である置換アルキル又はアリールスルホネートを有する新規スルホニウム塩をレジスト材料の成分として用いると、その弱酸アニオンの効果、即ちレジスト膜表面での空気中の塩基性化合物による酸の失活の影響を非常に小さいものとすることができるため、表面難溶層の形成を抑えることができ、PED安定性が良好で、T-トップ形状の原因である表面難溶層の問題、即ちPEDの問題を十分に解決し得、より良好な感度を得ることができ、そのアニオン種を選定することにより露光後のレジスト中の酸拡散長を設定することができる利点がある。

【0026】このような上記式(1)のスルホニウム塩としては、具体的に下記のものが例示される。即ち酸不安定基を4位に持つスルホニウム塩であって、酸不安定基がtert-ブトキシ基であるスルホニウム塩としては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0027】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert

ーブトキシカルボニルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0028】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0029】酸不安定基がアセタール又はケタール基であるスルホニウム塩としては、テトラヒドロピラニル基を持つものとして、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(4-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられ、テトラヒドロフラニル基を持つものとして、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-(2-テ

トラヒドロフラニル)-オキシフェニル) スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられ、エトキシエチル基を持つものとして、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-エトキシエチルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-エトキシエチルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-エトキシエチルオキシフェニル) スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-エトキシエチルオキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-エトキシエチルオキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0030】酸不安定基がトリアルキルシリルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-トリメチルシリルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸ビス(4-トリエチルシリルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-トリメチルシリルオキシフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-トリエチルシリルオキシフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0031】また、酸不安定基を3位に持つスルホニウム塩であって、酸不安定基がtert-ブトキシ基であるスルホニウム塩としては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(3-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-tert-ブトキシフェニル) ビス(4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0032】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニ

ルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0033】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、1H, 1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0034】酸不安定基がアセタール又はケタール基であるスルホニウム塩としては、テトラヒドロピラニル基を持つものとして、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(3-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-(2-テトラヒドロピラニル)-オキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられ、テトラヒドロフラニル基を持つものとしてペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル)ジフ

エニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(3-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル)スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-(2-テトラヒドロフラニル)-オキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられ、エトキシエチル基を持つものとして、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(3-エトキシエチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(3-エトキシエチルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-エトキシエチルオキシフェニル)スルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-エトキシエチルオキシフェニル)スルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-エトキシエチルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0035】酸不安定基がトリアルキルシリルオキシ基であるスルホニウム塩としては、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-トリメチルシリルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、4-フルオロベンゼンスルホン酸ビス(3-トリエチルシリルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-トリメチルシリルオキシフェニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(3-トリエチルシリルオキシフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

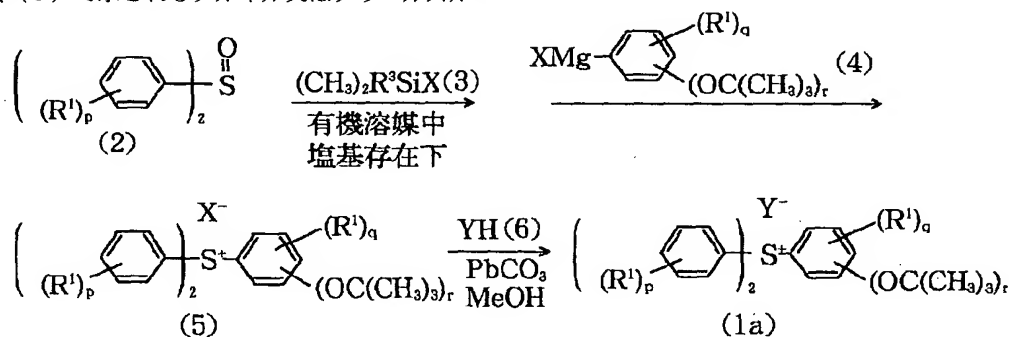
【0036】上記のスルホニウム塩の例では酸不安定基をフェニル基の4位に持つもの、または3位に持つものを例示したが、後述するビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド(2d)と4-tert-ブトキシフェニルグリニヤ(4)を原料に用いることにより、3位置換体と4位置換体を2対1の割合で有するスルホニウム塩が合成でき、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド(2b)と3-tert-ブトキシフェニルグリニヤ(4)を原料に用いることにより、3位置換体と4位置換体を1対2の割合で有するスルホニウム塩が合成できる。

【0037】本発明の上記式(1)のスルホニウム塩は、以下のような経路により合成することができる。まず、公知の方法(J. Holcombe and T. Livinghouse J. Org. Chem., 111~115, 51, (1986))で調製できる3又は4-ハロゲン化tert-ブトキシベンゼンを常法によりTHF中金属マグネシウムと反応させ、下記一般

14

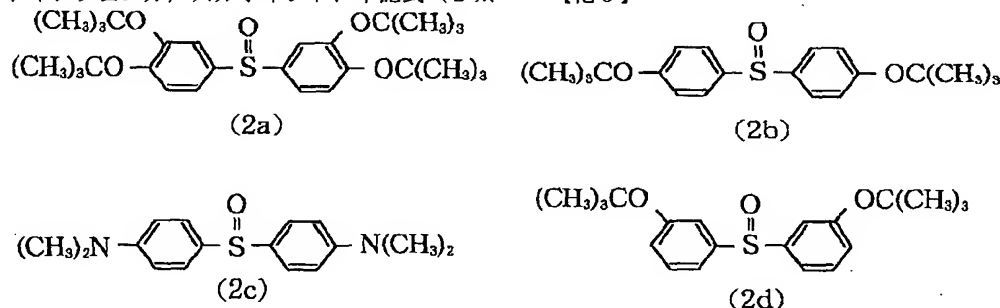
* ホン酸と反応させてアニオン交換を行うことにより、塩化物又は臭化物イオンを塩化鉛、臭化鉛として除くことができ、置換アルキル又はアリールスルホネートをアニオンに有し、tert-ブトキシフェニル基を有するスルホニウム塩(1a)を得ることができる。なお、このアニオン交換の処方(F. Marshall J. Am. Chem. Soc., 342~351, 81, (1959))に準じて行うことができる。

(5) の塩化物又は臭化物イオンをメタノール中、炭酸鉛、一般式(6)で示されるアルキル又はアリールスル*



※c) で示されるビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホキシド、下記式(2d)で示されるビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド等を用いることが望ましい。これらスルホキシドは、特開平7-215930号公報に示されているように、対応するグリニヤ試薬と塩化チオニルとの反応により調製することができる。

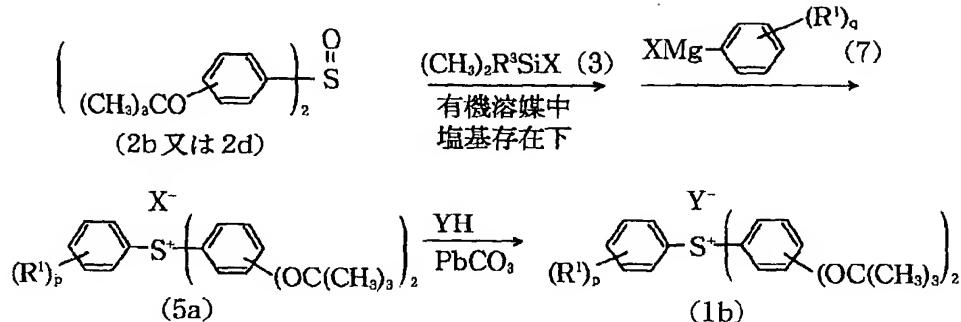
【化6】



記式(2b)又は(2d)のビス(*tert*-ブトキシフェニル)スルホキシドと、下記式(7)で示されるアリールグリニヤ試薬、例えばフェニルグリニヤ、4-ジメチルアミノフェニルグリニヤ等とを反応させることにより、*tert*-ブトキシフェニル基を二個持ち、塩化物イオン又は臭化物イオンを有するスルホニウム塩(5a)を得、更に上記と同様にアニオン交換を行なうことで、置換アルキル又はアリールスルホネートをアニオンに持ち、*tert*-ブトキシフェニル基を二個持つ新規

* 【化7】

*



トが用いられており、トリフルオロメタンスルホネート等のアニオンが導入される。しかし、本発明の新規スルホニウム塩にこの処方を用いても、置換アルキル又はアリアルスルホン酸アニオンの導入をすることができるが、酸強度が弱くなると定量的なアニオンの導入が困難になる。これに対して、塩化物あるいは臭化物イオンを塩化鉛、臭化鉛として取り除く上記合成法では、ほぼ定量的にアニオンの交換を行うことができる。

20

30

40

50

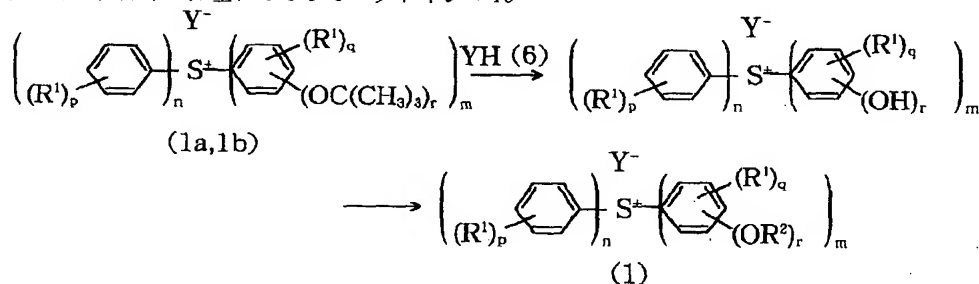
【0048】なお、上記合成法においてはtert-ブトキシフェニルグリニヤ試薬をスルホキシド及びスルホニウム塩の原料に用いたが、グリニヤ試薬に対して不活性かつ酸により脱離可能な保護基、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、エトキシエチル基等でハロゲン化フェノールの水酸基を保護し、金属マグネシウムと反応させて調製したグリニヤ試薬を用いても、上記式(1)のスルホニウム塩を合成することができる。

【 0 0 4 9 】 上記スルホニウム塩合成反応においては、上記式 (2) のスルホキシド 1 モルに対して上記式 (3) のトリアルキルシリルクロリド又はブロミドを 1 ～ 5 モル、特に 2 ～ 3 モルの割合で混合することが好適であり、また、上記式 (2) のスルホキシドに対して上記式 (4) 又は上記式 (8) のグリニヤ試薬を 1 ～ 5 モル、特に 2 ～ 3 モルの割合で加えることが好ましい。更に、これらの反応は、上記式 (3) のトリアルキルシリルハライド中に存在する微量の酸性不純物による tert -ブトキシ基の脱離を防ぐため、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基の存在下、THF、塩化メチレン等の有機溶媒中で行うことが望ましい。なお、これら反応の反応条件は特に制限されないが、 $0 \sim 10^\circ\text{C}$ の反応温度とすることが好ましい。

【００５０】上記のような反応条件で得られた塩化物あるいは臭化物イオンを持つスルホニウム塩のアニオン交換をする際には、特に制限されるものではないが、スルホニウム塩（５）１モルに対して置換アルキル又はアリールスルホン酸（６）を１．０～１．５モル、炭酸鉛を０．５～１．５モルの割合で加え、メタノール等の有機

溶媒中で0～50℃の温度範囲で30分～2時間反応させることが望ましい。この場合、置換アルキル又はアリールスルホン酸(6)の割合及び反応温度等が高すぎると酸不安定基であるtert-ブトキシフェニル基の分解反応が進行する可能性がある。

【0051】更に本発明では、上記式(1a, 1b)のスルホニウム塩のtert-ブトキシ基を一般式(6)で示される置換アルキル又はアリールスルホン酸により脱保護し、フェノール性水酸基の水素原子を常法によりtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシ*10



(但し、上記式中 R^1 、 R^2 、 Y 、 n 、 m 、 p 、 q 、 r はそれぞれ上記と同様である。)

【0053】ここで、置換アルキルスルホン酸の合成は、[R. K. Crossland, et. al., J. Ame. Chem. Soc., 93, 4217 (1971).] に準じて行うことができる。

【0054】本発明は更に上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。ここでこのレジスト材料は、二成分系(有機溶媒、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤)もしくは三成分系(有機溶剤、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、溶解 30 阻止剤)の化学増幅ポジ型レジスト材料として調製する※
(R⁴)_aMY'

(但し、式中R'は同種又は異種の置換又は非置換芳香族基、Mはヨードニウム又はスルホニウム、Y'は置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネートである。aは2又は3である。)を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

〔１１１〕（Ａ）有機溶剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）酸不安定基を有する溶解阻止剤、（Ｄ）一般式（１）で表されるスルホニウム塩を含有する化学増幅 40 ポジ型レジスト材料。

〔I V〕 (A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、
(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

〔V〕 (A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、
(D) 一般式(1)で表されるスルホニウム塩、(E)
酸発生剤を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0055】ここで、(A)成分の有機溶剤としては、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-

*カルボニルメチル基、トリアルキルシリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、エトキシエチル基、メトキシメチル基等の酸不安定基で置換することにより、目的とする酸不安定基を有し、置換アルキル又はアリールスルホネートをアニオンに有する下記一般式(1)で示される新規なスルホニウム塩を得ることができる。

【0052】

【化.8】

20 ※ことができるが、特に三成分系の化学増幅ポジ型レジスト材料として用いることが好適である。その具体的な態様としては下記の通りである。

〔１〕（Ａ）有機溶剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）酸不安定基を有する溶解阻止剤、（Ｄ）一般式（１）で表されるスルホニウム塩、（Ｅ）酸発生剤を含有する化学増幅ボジ型レジスト材料。

〔I I〕 (A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、
(C) 酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D) 一般式
(1) で表されるスルホニウム塩、(F) 下記一般式
(8) で表されるオニウム塩

... (8)

メトキシブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－エトキシプロピオネート等のエステル類などが挙げられ、これらを単独又は２種類以上を混合して使用することができる。

【0056】また、ベース樹脂である（Ｂ）成分のアルカリ可溶性樹脂としては、ポリヒドロキシスチレン又はその誘導体が挙げられる。ポリヒドロキシスチレンの誘導体としては、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を部分的に酸に不安定な基で置換したものが好適で

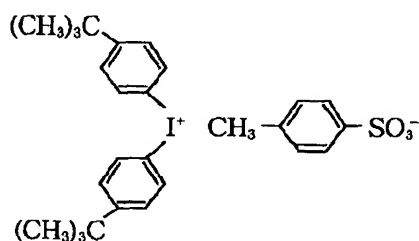
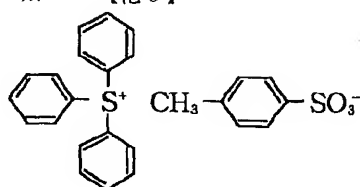
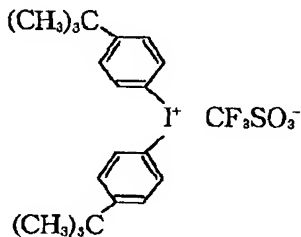
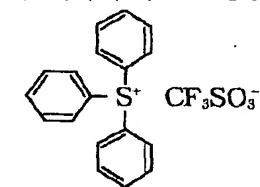
19

あるが、ヒドロキシスチレンの共重合体も用いることができる。酸に不安定な置換基としては、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等のtert-ブチル誘導体の置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-isob-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基等の直鎖状若しくは分岐鎖状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基、2-メトキシテトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基が好ましい。また、これら酸不安定基は単独あるいは複数の種類を同時に用いてもかまわない。更に、このポリヒドロキシスチレン誘導体の重量平均分子量は3,000~100,000とすることが好ましい。3,000に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を越えると解像性に劣る場合がある。ヒドロキシスチレンの共重合体としては、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシスチレンと無水マレ

(R⁴)_aMY'

(但し、式中R⁴は同種又は異種の置換又は非置換芳香族基、Mはヨードニウム又はスルホニウム、Y'は置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネートである。aは2又は3である。)で示されるオニウム塩が好適に使用される。これら酸発生剤は単独又は複数の組み合わせで配合することができる。

【0058】ここで、上記式(8)中のR⁴としては、※



【0060】更に、(C)成分の溶解阻止剤としては、分子内に一つ以上酸によって分解する基を持つものであって、低分子量の化合物やポリマーの何れであっても良い。低分子の化合物の例としては、ビスフェノールA誘導体、炭酸エステル誘導体が挙げられるが、特にビスフェノールAの水酸基の水素原子をtert-ブトキシ

20

*イン酸との共重合体、ヒドロキシスチレンとマレイン酸-ジ-tert-ブチルとの共重合体が挙げられる。

【0057】本発明では、(D)成分として上記式

(1)のスルホニウム塩を酸発生剤として配合するものであるが、必要により上記式(1)のスルホニウム塩で酸不安定基、またはアルキル又はアリールスルホネートの種類が異なるものを併用して使用してもかまわない。さらに必要により、上記式(1)のスルホニウム塩以外に(E)成分として他の酸発生剤も配合することができる。(E)成分の酸発生剤としては、例えばオニウム塩、オキシムスルホン酸誘導体、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸誘導体、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン誘導体、アリールスルホン酸エステル誘導体、ピロガロールスルホン酸エステル誘導体、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタリド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタリド等のN-スルホニルオキシイミド誘導体、α, α'-ビスアリールスルホニルジアゾメタン誘導体、α, α'-ビスアルキルスルホニルジアゾメタン誘導体等が挙げられるが、特に下記一般式(8)

…(8)

※例えばフェニル基、上記式(1)のR¹と同様のアルキル基やアルコキシ基で置換されたフェニル基などの芳香族基が好ましく使用される。上記式(8)のオニウム塩として具体的には、下記構造の化合物を挙げることができる。

【0059】

【化9】

基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等のtert-ブチル誘導体の置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-isob-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基等の直鎖状若しくは分岐鎖状

アセタール基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、2-メトキシ-テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基で置換した化合物や、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸-tert-ブチルの水酸基の水素原子をtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等のtert-ブチル誘導体の置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-isobutoxyエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基等の直鎖状若しくは分岐鎖状アセタール基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基で置換した化合物が好ましく、これら酸不安定基は単独又は複数の組み合わせであってもかまわない。

【0061】ポリマーの溶解阻止剤の例としては、p-ブトキシスチレンとt-ブチルアクリレートのコポリマーやp-ブトキシスチレンと無水マレイン酸のコポリマーなどが挙げられる。この場合、重量平均分子量は、500~10,000が好ましい。

【0062】本発明の二成分系化学増幅型レジスト材料は、(A)成分の有機溶剤を150~700部(重量部、以下同様)、特に250~500部、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂を70~90部、特に75~85部の割合で配合することが好ましく、三成分系化学増幅型レジスト材料においては、上記成分に加えて、

(C)成分の酸不安定基を有する溶解阻止剤を5~40部、特に10~25部配合することが好ましい。

【0063】更に、(D)成分としての上記式(1)のスルホニウム塩の配合量は、0.5~15部、特に2~8部とすることが好ましく、0.5部に満たないと露光時の酸発生量が少なく感度及び解像力が劣る場合があり、15部を越えるとレジスト膜の透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0064】また、必要により上記式(1)のスルホニウム塩以外に(E)成分として他の酸発生剤を配合する場合は、(E)成分の酸発生剤の配合を0.5~15部、特に2~8部の範囲とすることが好適である。

【0065】上記レジスト材料には、PED安定性のためのカルボン酸誘導体、窒素含有化合物、塗布性を向上させるための界面活性剤、基板よりの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を添加することができる。

【0066】カルボン酸誘導体としては、具体的に4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フ

エニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等があげられる。本発明のレジスト材料におけるカルボン酸誘導体の配合量は0.1~15部、特に1~10部とすることが好ましい。

【0067】窒素含有化合物としては、沸点150℃以上のアミン化合物又はアミド化合物等が好適であり、具体的には、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-ルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジン等のトリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、ピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミンが好ましく用いられる。本発明のレジスト材料における窒素含有化合物の配合量は、0.05~4部、特に0.1~1部とすることが好ましい。

【0068】また、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物などが挙げられる。

【0069】更に、吸光性材料としては、ジアリールスルホキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。

【0070】上記レジスト材料の使用法、光使用法などは公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができるが、特に上記レジスト材料は254~193nmの遠紫外光及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0071】

【発明の効果】本発明に係わる上記式(1)の新規なスルホニウム塩は、酸発生剤であるスルホニウム塩に酸不安定基を導入したことにより、露光部と未露光部の溶解コントラストを大きくすることができ、更に露光時には、従来の発生酸であるトリフルオロメタンスルホン酸

等に比較して弱酸である置換アルキル又はアリールスルホン酸が発生するため露光後のPEB過程において副反応やレジスト膜表面からの塩基性化合物による発生酸の中和による失活の影響を小さくすることができ、更に、アルキルスルホン酸ほど弱い酸ではないため比較的感受度もよく、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ボジ型レジスト材料の成分として有効である。また、スルホニウム塩のフェニル基3位に酸素原子を導入し、硫黄原子との共鳴構造をとれないようにしたもの、即ち3位に酸不安定基を導入したスルホニウム塩においては250nm付近の光吸収を無置換体と同等に抑えることができ、その結果レジスト材料としての透過率を高めることができる。従って、本発明の上記式(1)のスルホニウム塩を酸発生剤として含有するレジスト材料は、化学増幅ボジ型レジスト材料として遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザーに対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成でき、感度、解像度、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。

【0072】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0073】〔合成例1〕

2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成
ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド 17.8g (0.052mol) をTHF 52g に溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン 5.3g (0.052mol) を加え、トリメチルシリルクロリド 14.1g (0.13mol) を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を0~10℃として反応の熟成を行った。この溶液に4-tert-ブトキシクロロベンゼン 24.0g (0.13mol) と金属マグネシウム 3.2g (0.13mol)、THF 40g を用いて常法にて調製したグリニヤ試薬を10℃を越えないようにコントロールしながら*

- (a) 1.42
(b) 7.15~7.19
(c) 7.58~7.62
(d) 3.53~3.64

IR: (cm⁻¹)

2975, 1585, 1481, 1371, 1315, 1265, 1251, 1236, 1234, 1157, 1110, 1039, 896, 611.

元素分析値: (%) C₃₂H₄₁O₆S₂F₃

理論値 C: 59.8 H: 6.4

分析値 C: 59.4 H: 6.3

*滴下した。更に、反応温度を0~10℃として反応の熟成を30分間行った。反応液に20%塩化アンモニウム水溶液300gを加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム500gを加えた。有機層を水200gを用いて2回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:抽出液、クロロホルム-メタノール)にかけたところ、収量9.3g(収率35%)、純度99%の塩化トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが単離された。

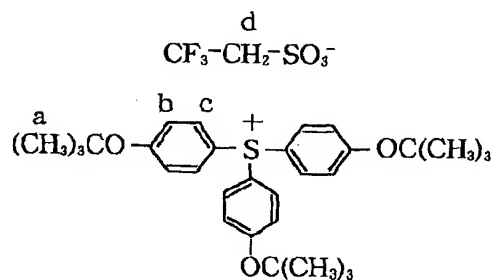
【0074】この塩化トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム9.3g(0.018mol)をメタノール93gに溶解し、炭酸鉛3.5g(0.013mol)、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸3.6g(0.022mol)を加えて50℃に加温した。放冷後、沈澱を濾過し溶媒層を減圧留去した。得られた残さにクロロホルム100gを加えて水100gで水洗した後、再び溶媒層を減圧留去し、純度97%の2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを収量8.2g、収率25%(二段階)で得た。

【0075】得られた2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0076】

【化10】

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)



- 一重項 27H
二重項 6H
二重項 6H
四重項 2H

【0077】〔合成例2〕

2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

ジフェニルスルホキシド 20.2g (0.10mol) を塩化メチレン 200g に溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン 5.3g (0.05

2 mol) を加え、トリメチルシリルクロリド 32.6 g (0.30 mol) を 20℃ を越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を 0~10℃ として反応の熟成を 15 分間行った。この溶液に 4-tert-ブトキシクロロベンゼン 55.4 g (0.30 mol) と金属マグネシウム 7.3 g (0.30 mol)、THF 90 g を用いて常法にて調製したグリニヤ試薬を 10℃ を越えないようにコントロールしながら滴下した。更に、反応温度を 0~10℃ として反応の熟成を 30 分間行った。反応液に 20% 塩化アンモニウム水溶液 500 g を加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム 1000 g を加えた。有機層を水 200 g を用いて 1 回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物を再結晶したところ、収量 26.6 g (収率 72%)、純度 98% の塩化 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムが単離された。

【0078】この塩化 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム 3.3 g (0.009 mol) をメタノール 36 g に溶解し、炭酸鉛 1.7 g (0.0063 mol)、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸 1.6 g (0.010 mol) を加えて 40℃ に加温した。放冷後、沈澱を濾過し溶媒層を減圧*

(a) 1.38
(b) 7.13~7.17
(c+c') 7.60~7.66
(d) 3.43~3.54

IR: (cm⁻¹)

2977, 1585, 1490, 1486, 1446, 1332, 1311, 1253, 1251, 1228, 1160, 1143, 1072, 1056, 752, 622.

元素分析値: (%) C₂₄H₂₅O₄S₂F₃

理論値 C: 57.8 H: 5.05

分析値 C: 57.5 H: 5.00

【0081】〔合成例3〕合成例1の2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸の代わりに4-フルオロベンゼンスルホン酸を用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムが純度 99%、収率 32% で得られた。

【0082】得られた4-フルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル (NMR)、赤外スペクトル (IR) 及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0083】

【化12】

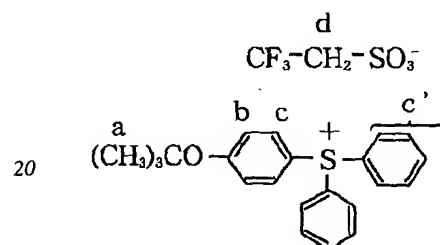
*溜去した。得られた残さにクロロホルム 100 g を加えて水 100 g で水洗した後、再び溶媒層を減圧留去し、純度 98% の 2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムを収量 3.1 g、収率 50% (二段階) で得た。

【0079】得られた 2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル (NMR)、赤外スペクトル (IR) 及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0080】

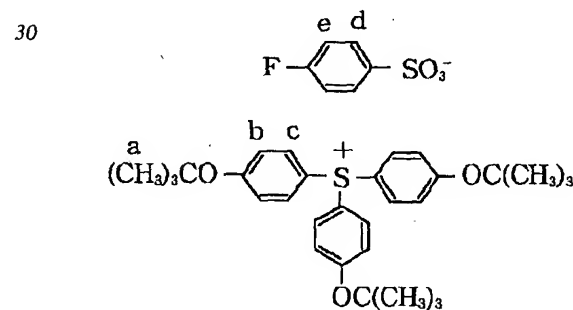
【化11】

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)



一重項 27H
二重項 2H
多重項 12H
四重項 2H

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)



(a) 1.39 一重項 27H
(b) 7.11~7.14 二重項 6H
(c) 7.59~7.62 二重項 6H
(d) 6.85~6.91 三重項 2H
(e) 7.86~7.91 三重項 2H

IR: (cm⁻¹)

2980, 1583, 1490, 1369, 1307, 1265, 1263, 1220, 1203, 1159, 1118, 1029, 894, 838, 682, 568.

元素分析値: (%) C₃₆H₄₃O₆S₂F₁

50 理論値 C: 66.0 H: 6.6

27

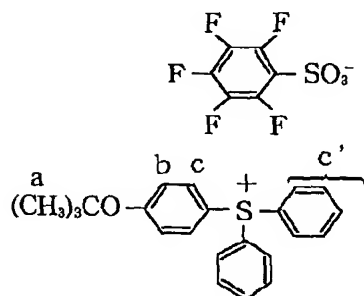
分析値 C: 65.7 H: 6.3

【0084】〔合成例4〕合成例2の2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸の代わりにペンタフルオロベンゼンスルホン酸を用いる以外は合成例2と同様にして反応を行ったところ、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが純度98%、収率36%で得られた。

【0085】得られたペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0086】

【化13】

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)

(a) 1.35 一重項 9H
(b) 7.11~7.14 二重項 2H
(c+c') 7.57~7.63 多重項 12H
IR: (cm⁻¹)

2980, 1648, 1585, 1531, 1527, 1488, 1444, 1395, 1245, 1226, 1160, 1097, 1058, 981, 752, 684, 659, 632.

元素分析値: (%) C₂₈H₂₃O₄S₂F₆

理論値 C: 57.7 H: 4.0

分析値 C: 57.5 H: 3.9

【0087】〔合成例5〕合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりにフェニルグリニヤを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウムが純度98%、収率34%で得られた。

【0088】〔合成例6〕合成例1のスルホキシドの代わりにビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムが純度98%、収率28%で得られた。

【0089】〔合成例7〕合成例1のグリニヤ試薬の代わりに4-ジメチルアミノフェニルグリニヤを用いる以

28

外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシフェニル)(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムが純度98%、収率32%で得られた。

【0090】〔合成例8~11〕合成例1, 5~7で用いた2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸の代わりにペンタフルオロベンゼンスルホン酸を用いる以外は合成例1, 5~7と同様に反応させたところ、それぞれ下記のようなカウンターアニオンにペンタフルオロベンゼンスルホネートを持つスルホニウム塩が得られた。

合成例8: ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム 純度98%、収率35%

合成例9: ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム 純度98%、収率32%

合成例10: ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(4-tert-ブトキシフェニル)(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム 純度99%、収率31%

合成例11: ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム 純度99%、収率23%

【0091】〔合成例12〕合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりに3-tert-ブトキシフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが純度98%、収率28%で得られた。

【0092】〔合成例13〕合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりに4-ジメチルアミノフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシフェニル)4-ジメチルアミノフェニルスルホニウムが純度97%、収率24%で得られた。

【0093】〔合成例14〕合成例3の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりにフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例3と同様にして反応を行ったところ、4-フルオロベンゼンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウムが純度97%、収率17%で得られた。

【0094】〔合成例15~19〕合成例1~14で得

たtert-ブトキシ基を持つ新規なスルホニウム塩をカウンターアニオン（例えば2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート）と同じスルホン酸を用いてメタノール又はエタノール中で脱保護し、対応するヒドロキシフェニルスルホニウム塩をほぼ定量的に得た後、常法によりジ-tert-ブチルジカルボネート、あるいはクロロ酢酸-tert-ブチル、ジヒドロピラン、ジヒドロフラン、エチルビニルエーテルを用いることで下記に示すような置換アルキル又はアリールスルホネートをアニオンに持ち、酸不安定基を持つスルホニウム塩を合成した。

合成例15：2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス（3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）フェニルスルホニウム 純度99%、収率14%

合成例16：ペンタフルオロベンゼンスルホン酸（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム 純度98%、収率20%

合成例17：2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸ビス（4-（エトキシエチル）オキシフェニル）ジメチルアミノフェニルスルホニウム 純度98%、収率20%

合成例18：ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス（4-（テトラヒドロフランニル）オキシフェニル）スルホニウム 純度97%、収率20%

合成例19：2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス（3-（テトラヒドロピラニル）オキシフェニル）スルホニウム 純度97%、収率17%

【0095】【実施例1～15、比較例1～5】表1に示すように下記式（Polym. 1）で示される部分的に水酸基の水素原子をtert-ブトキシカルボニル基で保護したポリヒドロキシルチレン、下記式（Polym. 2）で示される部分的に水酸基の水素原子をテトラヒドロフランニル基で保護したポリヒドロキシルチレン又は下記式（Polym. 3）で示される部分的に水酸基の水素原子を1-エトキシエチル基で保護したポリヒド

ロキシルチレンと、下記式（PAG. 1）から（PAG. 5）で示されるオニウム塩から選ばれる酸発生剤と、下記式（DRI. 1）で示される2, 2'-ビス（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパンの溶解阻止剤を溶剤に溶解し、表3, 4に示す各種組成のレジスト組成物を調製した。

【0096】得られたレジスト組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した後、このレジスト液をシリコンウェハー上へスピニングし、0.7μmに塗布した。

【0097】次いで、このシリコンウェハーを100℃のホットプレートで120秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR2005 EXNA=0.5）を用いて露光し、90℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0098】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1に示す。

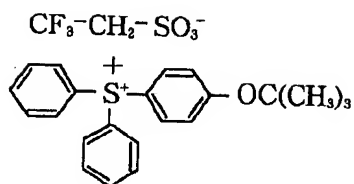
レジストパターン評価方法：まず、感度（Eth）を求めた。次に、0.30μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

【0099】更に、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、放置時間を変えてPEBを行い、レジストパターン形状の変化が観察された時間、例えばラインパターンがT-トップとなったり、解像できなくなった時間で評価した。この時間が長いほどPED安定性に富む。なお、実施例14, 15にはPED安定性のための窒素含有化合物又はカルボン酸誘導体を添加剤として加えた。以上の結果を表1に示す。

【0100】

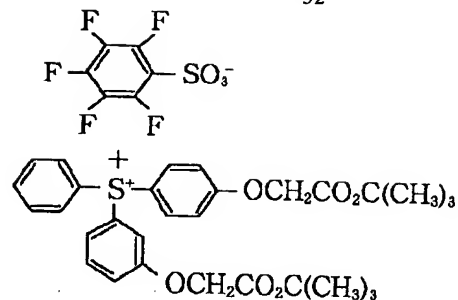
【化14】

31

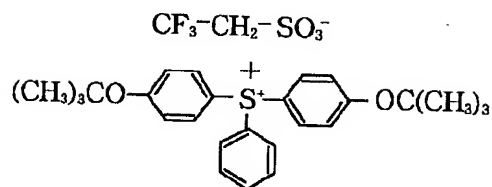


PAG.1

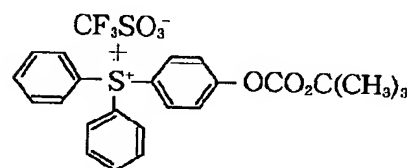
32



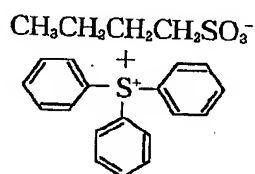
PAG.2



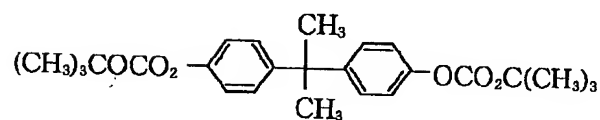
PAG.3



PAG. 4

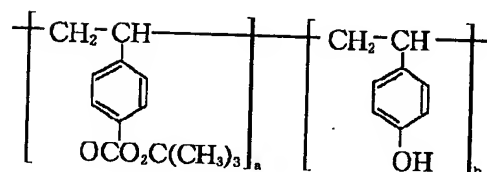


PAG.5



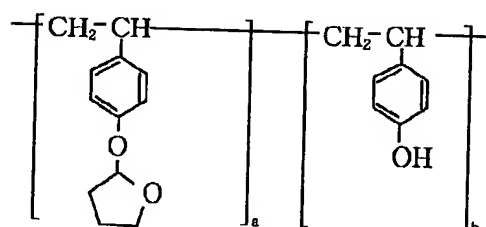
DRI.1

[0101]

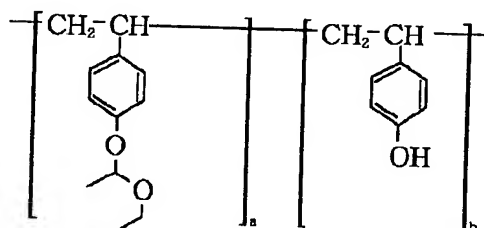


Polym.1

【化15】



Polym.2



Polym.3

$a / (a + b) = 0.1 \sim 0.4$
重量平均分子量 3,000 ~ 100,000

[0102]

50 【表1】

		レジスト組成物【括弧内：組成比（単位：重量部）】					感度： E _{op} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	PED 安定性 (分)
		アルカリ 可溶性樹脂	酸発生剤	溶阻 止剤	添化 剤	溶媒				
実施例	1	Polym.1 (80)	PAG.1 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	14.0	0.28	矩形	20
	2	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	11.0	0.28	矩形	40
	3	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	40
	4	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (2) PAG.4 (2)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	40
	5	Polym.2 (75)	PAG.3 (5)	—	—	EtOIPA (450)	8.0	0.30	矩形	100
	6	Polym.3 (75)	PAG.2 (5)	—	—	EtOIPA (450)	7.0	0.30	矩形	100
	7	Polym.2 (70)	PAG.3 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	100
	8	Polym.3 (70)	PAG.2 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	100
	9	Polym.2 (70)	PAG.1 (3) PAG.5 (2)	DRI.1 (10)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	40
	10	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.2 (2) PAG.4 (2)	DRI.1 (20)	—	PGMEA (450)	6.0	0.24	矩形	40
	11	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.3 (2) PAG.4 (2)	DRI.1 (20)	—	EL/BA (500)	7.0	0.24	矩形	40
	12	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (3) PAG.4 (2)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	6.0	0.24	矩形	40
	13	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.3 (2) PAG.4 (2)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	8.0	0.24	矩形	40
	14	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (5)	DRI.1 (20)	NMP (0.1)	EtOIPA (450)	10.0	0.28	矩形	100
	15	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (5)	DRI.1 (20)	BHVA (10)	EtOIPA (450)	13.0	0.26	矩形	60
比較例	1	Polym.1 (75)	PAG.4 (6)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	4.0	0.28	若干 順テーパー	5以下
	2	Polym.1 (75)	PAG.5 (6)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	80.0	0.35	若干 順テーパー	30
	3	Polym.2 (75)	PAG.5 (5)	DRI.1 (20)	—	EtOIPA (500)	55.0	0.32	順テーパー	60
	4	Polym.3 (80)	PAG.4 (6)	—	—	EtOIPA (500)	50.0	0.32	順テーパー	60
	5	Polym.3 (80)	PAG.4 (6)	—	—	EtOIPA (500)	3.0	0.30	順テーパー	5以下

EtOIPA：1-エトキシ-2-プロパノール

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

EL/BA：乳酸エチル（85重量%）と酢酸ブチル

（15重量%）の混合溶液

NMP：N-メチルピロリドン

BHVA：4, 4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）
吉草酸

フロントページの続き

(72)発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 田中 啓順

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 河合 義夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10007650 A**(43) Date of publication of application: **13 . 01 . 98**

(51) Int. Cl.

C07C381/12
G03F 7/004
H01L 21/027

(21) Application number: **08307363**(22) Date of filing: **01 . 11 . 96**(30) Priority: **02 . 11 . 95 JP 07309849**

(71) Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO
LTD NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(72) Inventor:

OSAWA YOICHI
WATANABE SATOSHI
TAKEMURA KATSUYA
NAGURA SHIGEHIO
TANAKA HARUYORI
KAWAI YOSHIO

(54) **NEW SULFONIUM SALT AND CHEMICAL**
AMPLIFICATION POSITIVE RESIST MATERIAL

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound suitable as a component of a chemical amplification positive resist material having high resolution and suitable for fine processing technology.

SOLUTION: This new compound is a sulfonium salt expressed by the formula (R^1 is an alkyl, an alkoxy or a dialkylamino; OR^2 is an acidunstable group; Y is a 2-20C straight, branched or cyclic alkyl, an arylsulfonate, etc.; (n) is an integer of 0-2; (m) is an integer of 1-3; $n+m$ is 3; (r) is an integer of 1-5; (p) is an integer of 0-5; (q) is an integer of 0-4; $q+r$ is an integer of 1-5), having at least one acid-unstable group on the phenyl group in the molecule and having an alkyl or arylsulfonate group substituted with a straight, branched or cyclic electron-attracting group, e.g. 2,2,2-trifluoroethanesulfonic acid (4-tbutoxyphenyl) diphenylsulfonium salt. The compound forms a chemical amplification positive resist material together with an organic solvent, an alkali-soluble resin and an acid generating agent.

